

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



特許庁長官 昭和 46 年 4 月 12 日

特許第 38 条ただし書の規定による特許出願

特許庁長官 昭和 46 年 4 月 12 日

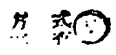
1. 発明の名称
1,1'-ペルオキシ・ジシクロヘキシルアミン
の製造法

2. 特許請求の範囲に記載された発明の要約

3. 発明の概要
本発明は、1,1'-ペルオキシ・ジシクロヘキシルアミンの製造法に関するものである。従来、1,1'-ペルオキシ・ジシクロヘキシルアミンは、シクロヘキサノンと過酸化水素とを反応させることで製造されていた。しかし、この方法は、反応速度が遅く、収率が低いという欠点があった。本発明は、この欠点を克服するため、シクロヘキサノンと過酸化水素とを、特定の条件下で反応させることで、反応速度を向上させ、収率を高めることができる。本発明の要約は、以下の通りである。

4. 代理人
氏名 (1406) 中松 潤之

46 023007



明 細 書

1. 発明の名称
1,1'-ペルオキシ・ジシクロヘキシルアミンの製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 100g の重さを少なくとも 5g とするような安定剤を含有する反応混合物において加水分解に対し実質的に安定な金属を含むエチレンジアミン四酢酸誘導体の存在において、シクロヘキサノン、過酸化水素、およびアンモニウムを共に反応させることよりなる、1,1'-ペルオキシ・ジシクロヘキシルアミンの製造法。

(2) 反応混合物中におけるシクロヘキサノンの過酸化水素に対するモル比が 1/1 ~ 1/10 である範囲にある特許請求の範囲に従う製造法。

(3) 反応混合物中におけるアンモニウムの過酸化水素に対するモル比が少なくとも 1/1 である特許請求の範囲に従う製造法。

(4) エチレンジアミン四酢酸の金属誘導体中の金属が、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、マグネシウム、アルミニウム、亜鉛、カド

② 特願昭 46-23007 ① 特開昭 46-4818

④ 公開昭 46.(1971)11.19

審査請求 無

⑬ 公開特許公報

⑤ 日本分類	⑥ 日本分類
7118 43	16 C 842
2100 41	13M G 1
2100 41	13M G 421.1
2100 41	13M G 41

ミウム、ニッケル、コバルトおよびランタンよりなる群から選ばれる特許請求の範囲または既述の実施形態各項のいずれかに従う製造法。

(5) 反応混合物中におけるエチレンジアミン四酢酸の金属誘導体の量が反応混合物全量の 0.005 ~ 1 重量部の範囲にある特許請求の範囲または既述の実施形態各項のいずれかに従う製造法。

(6) 反応混合物中におけるエチレンジアミン四酢酸の金属誘導体の量が反応混合物全量の 0.01 ~ 0.1 重量部の範囲にある特許請求の範囲または既述の実施形態各項のいずれかに従う製造法。

(7) 反応混合物が、エチレンジアミン四酢酸の金属誘導体を含むほかエチレンジアミン四酢酸二ナトリウムまたは四ナトリウムを含む特許請求の範囲または既述の実施形態各項のいずれかに従う製造法。

(8) 反応が触媒の存在において行なわれる特許請求の範囲または既述の実施形態各項のいずれかに

に従う製造法。

01 触媒が塩化アンモニウムまたは硝酸アンモニウムである実施形態の項に従う製造法。

02 触媒が有機カルボン酸のアンモニウム塩である実施形態の項に従う製造法。

03 触媒が、周期表の第1族金属の有機カルボン酸塩である実施形態の項に従う製造法。

04 反応が20〜60℃の温度範囲内で行なわれる特許請求の範囲または前述の実施形態各項のいずれかに従う製造法。

05 反応が70〜90℃の温度範囲内で行なわれる実施形態の項に従う製造法。

06 反応時間が1〜20時間の範囲内にある特許請求の範囲または前述の実施形態各項のいずれかに従う製造法。

07 反応が連続的に行なわれる特許請求の範囲または前述の実施形態のいずれかに従う製造法。

08 各実施例を参照しつつ本明細書に実質的に説明されたように実施される特許請求の範囲または前述の実施形態各項のいずれかに従う製造法。

09 特許請求の範囲または前述の実施形態各項のいずれかに従う製造法によつて製造されたあらゆる、1,1'-ベルオキシジシクロヘキシルアミン。

本発明の詳細な説明

本発明は、1,1'-ベルオキシジシクロヘキシルアミンの製造法に関する。

1,1'-ベルオキシジシクロヘキシルアミンの製造法は、特許明細書第1,198,421号（1967年7月10日付、米国出願第3,196,997号に該当する）において本出願人の説明するところである。1,1'-ベルオキシジシクロヘキシルアミンは、本出願人の米国特許明細書第1,198,421号および本出願人の共同未決中の米国出願第3,061,061号（1967年7月12日付）に記載された例えばカプロラクタム

の製造にも使用できる有用な化合物である。
上記に引用した公告中に述べられている通り、1,1'-ベルオキシジシクロヘキシルアミンはシクロヘキサノール、過酸化水素およびアンモニアの反応によつて製造できるが、この反応はエチレンジアミン四酢酸（EDTA）のナトリウム塩の存在において行なうこともできる。しかし、1,1'-ベルオキシジシクロヘキシルアミンの収量を

高めるには極めて多量のEDTA・ナトリウム塩を必要とする。EDTA・ナトリウム塩よりも少量でも有効である添加剤をもし使用できると、それは大きい価値があるであろう。

本発明に従うと、1,1'-ベルオキシジシクロヘキシルアミンの製造法は、EDTAの量を少なくとも50%とするような安定剤を含有し、そして反応条件において加水分解に耐性のある安定な金属を含むエチレンジアミン四酢酸錯体の存在において、シクロヘキサノール、過酸化水素およびアンモニアを共に反応させることとなる。

シクロヘキサノール、過酸化水素およびアンモニアは、並の広さの錯条件範囲にわたつて相互に反応できる。この際、シクロヘキサノールの過酸化水素に対するモル比は好ましくは約3:1で、例えば2.5:1と1.5:1の範囲内にあるが、アンモニアの過酸化水素に対するモル比は少なくとも1:1で好ましくは約3:1である。

シクロヘキサノール、過酸化水素およびアンモニア相互間の反応は、並の広さの温度範囲とえば

20~40で、特に30~50での範囲にわたつて実施できる。

反応混合物中に存在するべきエチレンジアミン四酢酸の金属誘導体の量は、反応剤とえば反応混合物の全量に對し約0.005~約1モルに好ましくは約0.01~約0.2モルの範囲にわたつて変化できる。

この反応は酸媒とえば有機アンモニウム、無機アンモニウム、有機酸のアンモニウム塩またはその混合物の塩とえば酢酸アンモニウムなどの存在で行なわせる。

反応時間は苛の反応の範囲にわたつて変化できるが、最速時間は温度や使用酸媒によつて変化する。適当な時間の例として1~20時間の範囲内である。殊に反応においては、全反応時間として4~12時間の範囲が採用できる。

この反応はどのような装置の態様でも、例えばかく待機つきのもしくは2以上以上のタンク中で反応混合物を互に混合して、行なわせることができる。

使用されるD、E、A誘導体は、 K_{10} の値がより大きくなるような安定定数Kを示さねばならない。安定定数は、上記の誘導体が金属成分とD、E、A成分とへ解離するときの解離定数を K_n で表わすと、 $1/K_n$ で与えられる。

また使用される誘導体は、反応条件において加水分解に對し極めて安定なものでなければならぬ。この反応が、1、1'-ペルオキシシクロヘキシルアミンを生成するに要する時間中に何なるの加水分解が行なわれるとすれば、その誘導体は本発明の目的のため加水分解に對しかなり安定であるべきである。従つて、第二誘導体は急速に加水分解して水酸化第二族の塩を生ずるから、除外される。

上記の誘導体は例えば、苛酸中で取る金属塩とD、E、Aナトリウム塩とを混じて調製できる。そのために適切な塩の例として、炭酸塩、硝酸塩および酢酸塩がある。

D、E、Aナトリウム塩の例としてはB、D、E、Aナトリウム、B、D、E、A四ナトリウムが使用できる。

生成した金属誘導体は固体として分離でき、この固体はまた、金属塩と共に持ち込まれた陰イオンのナトリウム塩であつてもよい。この誘導体の製造にB、D、E、Aのナトリウム塩の過剰を使用するのが望ましいことも分つた。この際、化学量論的な量を1.50重量百分まで過剰に、例えば1.00重量百分以下の過剰量でB、D、E、Aナトリウム塩を使用することが好ましいと思われる。化学量論的な量とは、B、D、E、Aナトリウム塩1グラムモルに對する金属1グラム原子に相當する。B、D、E、Aナトリウム塩を過剰に使用すると、生成する誘導体の加水分解に對する安定度を増進するであろう。

上記の誘導体の苛酸を調製する場合に、この誘導体をアルカリ溶液中で製するか或いは製造後に苛酸をアルカリ性にするかのいずれかの方法によりアルカリ性溶液を調製することが望ましい。この誘導体の苛酸は例えばpHが5~12の範囲にあるのがよい。この際、反応に使用されるアンモニウム塩において、シクロヘキサノン、過酸化水素およびアンモニアの反応混合物へ上記誘導体

を添加することが好ましいけれど、この誘導体を相手のよつた反応物質のいずれかへ加えておいてもよい。かなり強いアルカリ性酸とえばpH 9以上の苛酸を使用すると、取る側の誘導体とえばアルミニウム誘導体のために生ずる加水分解量を増加するであろうが、こうしたアルカリ性溶液の使用は多くの誘導体の安定度を増大するものと信ぜられる。B、D、E、A誘導体の過剰としては、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、マグネシウム、アルミニウム、亜鉛、カドミウム、ニッケル、コバルト、およびランタンなどの誘導体がある。特に適当な誘導体の例としては、アルミニウム、バリウム、ニッケル、亜鉛およびランタンの誘導体が挙げられる。これら金属を含む誘導体を、適量またはそれ以上混合したものをもまた使用できる。

貴金属を含む誘導体は本発明における使用に於ては適しない。すなわちパラジウム、オスミウム、イリジウム、白金を含む誘導体は不適当である。貴金属の例は、本明細書を出してルテチウム、ロジ

ウエ、パラジウム、オスミウム、イリジウムおよび白金の錯合物を脱するものとする。

さて本発明を以下の実施例を参照しつつ説明する。

EDTAの金属錯体の製造例

実施例1

硫酸ニッケル ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) および EDTA ナトリウム (100% 濃縮液) の固すなわち 37.2g を共に水 (300cc) に加え、この混合液を 40℃ に 15~30 分間加熱すると、ニッケル錯体の結晶が得られた。

実施例2

硝酸アルミニウム ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) すなわち $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ の 39% 含有物、EDTA および EDTA ナトリウム (100% 濃縮液、すなわち 37.2g) を共に水 (300cc) に加えた。(注：生成する錯体は Na_3EDTA より水溶性が悪いようである)。混合液を 40℃ に 15~20 分間加熱し、冷却、析出物をろ過した。析出物をアルカリ性 (比率 0.880 のアンモニア水

約 2.0cc 添加) にして pH を 8~9 へ高めた。

実施例3

酢酸亜鉛 ($\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (14g) および EDTA ナトリウム (100% 濃縮液) すなわち 37.2g を水 (300cc) に加え、これにアンモニア (例えば比率 0.880 のアンモニア水約 5.0cc) を加えてアルカリ性とした。

実施例4

硝酸ランタン ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (34g) および EDTA ナトリウム (100% 濃縮液) すなわち 37.2g を共に水 (300cc) に加え、得られた溶液にアンモニア水を加えてアルカリ性にした。

実施例5

酢酸カドミウム ($\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5.4g) および EDTA ナトリウム (100% 濃縮液) すなわち 37.2g を水 (300cc) に加え、得られた溶液にアンモニア水を加えてアルカリ性にした。

EDTAの金属錯体がペルオキシオキシンの取除に及ぼす効果

実施例6~19

シクロヘキサノン (濃縮液 2.0g/モル/時間)、アンモニア水 (例えば比率 0.880 のもの、濃縮液 2.0g/モル/時間) および過酸化水素水 (3% 濃縮液/濃縮液のもの、濃縮液 1.0g/モル/時間) を別々の導管により攪拌式連続二段カスケード反応系へ連続ポンプ搬送した。酸媒 (アンモニア供給管に対し 1.6 重量部/濃縮液) を供給アンモニア水に混入して反応系へ供入した。安定剤は供給アンモニア水または供給過酸化水素のいずれかに加えた。各種の安定剤が様々な濃度で用いられた。それらについては図 1 に掲げている。

2つの反応装置が 30℃ に保たれ、その液面を調節して全滞留時間が 9 時間になるようにした。得られた収率を表 1 に示した。

表 1

EDTAの金属錯体がペルオキシオキシンの取除に及ぼす効果

各装置いずれも 30℃ で 9 時間の滞留時間をもつて行なわれた。

安 定 剤

実施例番号	酸媒 (アンモニア水) との混合液	反応装置へ搬入するモニウム塩
6 ニッケル/ Na_3EDTA	硝酸塩	H_2O_2
7 ニッケル/ Na_3EDTA	"	H_2O_2
8 ニッケル/ Na_3EDTA	"	NH_4OH
9 バリウム/ Na_3EDTA	"	"
10 タリウム/ Na_3EDTA	"	"
11 タリウム/ Na_3EDTA	"	"
12 亜鉛/ Na_3EDTA	"	"
13 ランタン/ Na_3EDTA	"	"
14 タリウム/ Na_3EDTA	"	"
15 亜鉛/ Na_3EDTA	"	"
16 タリウム/ Na_3EDTA	塩化塩	"
17 " / "	硝酸塩	"
18 Na_3EDTA 比較例	"	"
19 Na_3EDTA	"	H_2O_2

実験例 番号	EDTA の濃度 (%)	割合 全投入 量(%)	ベルオキシ アミン収率 (%)	シクロヘキサノ ンの収率 (%)
6	100	0.03	89	100
7	20	0.06	<70	—
8	100	0.08	88	100
9	100	0.08	85	99
10	100	0.05	96	99
11	100	0.07	95	100
12	100	0.12	90	99.7
13	100	0.08	88	99.5
14	0	0.08	90	98.7
15	0	0.06	91	98.0
16	100	0.08	91	99
17	100	0.08	89	—
18)	100	0.08	<86(検出不能)	—
19)	100	0.08	<85()	—

EDTAの場合金属塩がベルオキシアミンの収率に及ぼす効果

実験例6~19で行われた操作を繰返し行なったが、EDTAの場合金属塩が下記に指示される通り使用された点と、以下の全実験例では硝酸アンモニウムが使用された点が変更された。本実験の結果は表2に示されている。

表 2

EDTAの場合 金属塩 の濃度 (%)	全投入量中の EDTA濃度 (%)	ベルオキシアミン収率(%)	シクロヘキサノ ンの収率 (%)
20 1:1 Al ₂ /Zn 濃度	0.08	89.1	99
21 1:1 Al ₂ /Zn 濃度	0.08	91.7	98
22 1:1 Al ₂ /Cu 濃度	0.08	89.3	97
23 1:1 Zn/Cu 濃度	0.08	91.2	100
24 1:1 Zn/Ni 濃度	0.08	94.5	98
25 1:1 Zn/Ba 濃度	0.08	90.1	98

5. 添付書類の目録

- (a) 申請書
- (b) 検査料
- (c) 分析結果書
- (d) 検査料領収書
- (e) 検査料返金書

6. 鑑定以外の特許権、特許出願人または代理人

(a) 特許権

他 有

なし

氏 名

(b) 特許代理人

住 所 (〒)

氏 名 (氏 名)

なし

代表者

印 記

(c) 代理人

(印) (2077) 伊 藤 堅 夫

氏 名 (2077) 伊 藤 堅 夫

(d) (6000) 伊 藤 堅 夫

(e) (6000) 伊 藤 堅 夫

(優先権証明書 英文)

英制 倫敦、ダブリュー・シ・2

サザンブトン ビルディングス、23

特 許 局

下記本願事、1907年特許法第62条第3項に基づき授
官に代つて証明書に署名下付するため能務省により任命された
官吏は茲に添付書状が

1990年 4月15 日

ビー・ビー・ケミカルス、リミテッド

によつてなされた1990年 17889 号の特許出

願に際し出された説明書及び図面非特許に附し

年 月 日 再提出された完全説明書及び図面の真

正の原本であることを証明する。

1991年 2月 11日

(官吏署名捺印)

(45. 1. 200)